

EUROPEAN PATENT OFFICE

E2

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07245105
PUBLICATION DATE : 19-09-95

APPLICATION DATE : 04-03-94
APPLICATION NUMBER : 06034366

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : NAGAYAMA MASATOSHI;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL THEREOF

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a battery having excellent discharge performance after it is preserved at a high temperature by improving a positive electrode active material in a secondary battery using nonaqueous electrolyte.

CONSTITUTION: A positive electrode active material where the whole surface or a part of a surface of nickel acid lithium is covered with lithium carbonate is used. Thereby, a contact surface of the nickel acid lithium and nonaqueous electrolyte is reduced, and formation of a film which is thought to be created when the electrolyte is decomposed and checks discharge reaction is eliminated, and the degradation of discharge performance after a battery is preserved at a high temperature can be improved.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-245105

(43) 公開日 平成7年(1995)9月19日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 4/58

4/02

10/40

B

Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平6-34366

(22) 出願日

平成6年(1994)3月4日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 小林 茂雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 山浦 純一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 岡村 一広

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

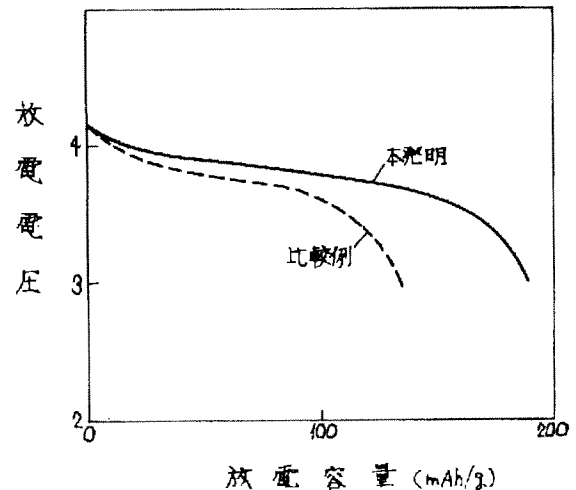
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池とその正極活物質

(57) 【要約】

【目的】 非水電解液を用いた二次電池であり、正極活物質を改善することで、高温保存後の放電性能に優れた電池を提供する。

【構成】 ニッケル酸リチウムの表面の全面もしくは一部が炭酸リチウムで被覆されている正極活物質を用いた。これによりニッケル酸リチウムと非水電解液との接触面を減少させ、電解液が分解してできるとされる放電反応を阻害する膜の形成をなくし、高温保存後における放電性能の劣化を改善することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ニッケル酸リチウムの表面の全面もしくは一部が炭酸リチウムで被覆されている非水電解液二次電池の正極活物質。

【請求項2】 表面の全面もしくは一部が炭酸リチウムで被覆されているニッケル酸リチウムを正極活物質、リチウムを負極活物質とし、非水電解液を備えた非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液二次電池、特にリチウム複合酸化物を正極活物質材料に用いた電池の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、AV機器あるいはパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高い。このような点で非水系二次電池、特にリチウム二次電池は、とりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が高い。

【0003】上記の要望を満たす正極活物質としてリチウムをインタカレートすることのできるニッケル酸リチウム(LiNiO_2)が提案されている。しかしながら高温に放置すると活物質の劣化が大きく、放電性能が悪くなるなどの課題があり、未だ商品化には至っていない。

【0004】一方、 LiNiO_2 は炭酸ガスと反応して炭酸リチウムと酸化ニッケルになることが知られている(Journal of Catalyst 132, 92, 1991)が、炭酸リチウムで被覆された LiNiO_2 が電池の正極活物質として有効かどうかは知られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 LiNiO_2 は、リチウムに対して4V以上の電位を示し、これを正極活物質として用いると高エネルギー密度を有する二次電池が期待できる。しかしその保存特性は悪く、とくに高温での保存における容量劣化率は大きい。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため本発明は、正極活物質として表面の全面もしくは一部が炭酸リチウムで被覆された LiNiO_2 を用いるものである。このような正極活物質材料を用いることにより、保存特性、特に高温保存における容量劣化率の小さい非水電解液二次電池が得られることを見だしたものである。

【0007】

【作用】 LiNiO_2 は高温保存後における放電容量の劣化率が大きい。その原因は定かでないが、 LiNiO_2

と非水電解液との直接接触は非水電解液を分解し、 LiNiO_2 の表面に放電反応を阻害する被膜が形成される。これが良好な高温保存における放電容量の劣化を大きくする一つの因子と考えられる。

【0008】本発明では、正極活物質である LiNiO_2 の表面の全面もしくは一部を炭酸リチウムで被覆することにより、 LiNiO_2 と非水電解液との接触面を減少させ、電解液が分解してできると思われる電解液との反応膜の形成を無くし、高温保存後の放電性能の劣化を改善しようとするものである。

【0009】

【実施例】以下、本発明を図とともに具体的な実施例に沿って説明する。

【0010】表面が炭酸リチウムで被覆された正極活物質 LiNiO_2 の作成方法は、水酸化リチウムと水酸化ニッケルをリチウムとニッケルとが化学量論で1:1になるよう配合し、混合の後700℃で5時間焼成する。その際の焼成雰囲気は酸素雰囲気とした。次に炭酸リチウムで LiNiO_2 の表面を被覆する。炭酸リチウムで表面を被覆する方法としては、炭酸ガス雰囲気中に150℃で2~3分放置するか、もしくは空気中に200℃で10分放置することにより、 LiNiO_2 の表面を炭酸リチウムで被覆する。

【0011】図1にそのモデル図を示す。炭酸リチウムの確認はX線光電子分光分析もしくは赤外分光分析によって確認できる。また被覆状態は LiNiO_2 表面に層状に密着しており、その層の厚みは10~100

【0012】

【外1】

A

【0013】程度である。次に得られた正極活物質を電池に用いた際の高温保存における放電容量劣化を評価するため円筒型電池を試作して検討した。上記の正極活物質100重量部、アセチレンブラック4重量部、フッ素樹脂系結着剤7重量部を混合して正極合剤とし、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。このペーストをアルミニウム箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して極板とした。

【0014】負極は、コークスを焼成して粉砕した炭素材100重量部に、フッ素樹脂系結着剤10重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。そしてこのペーストを銅箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して負極板とした。

【0015】図2にこれらの極板を用いて構成した円筒形電池の縦断面図を示す。電池の構成は帯状の正極板、負極板それぞれにリードを取りつけ、ポリプロピレン製のセパレータを介して渦巻き状に巻回し、これを電池ケース内に収納した。電解液にはプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとの等容積混合溶媒に、過塩素酸リチウムを1モル/1の割合で溶解したものを、

これを所定量注入してケースを封口したものを試験電池とした。

【0016】この図2において、1は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁パッキングを示す。4は極板群であり、正極板および負極板がセパレータを介して渦巻き状に巻回されてケース内に収納され、正極リード5は封口板2に接続され、負極からは負極リード6が引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。7は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。

【0017】この試験電池を充放電電流100mA、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧3.0Vの条件下で定電流充放電試験を5サイクルまで常温で行い、その後60℃で20日間放置し、上記と同様の充放電試験を常温で行った。

【0018】図3に60℃で20日間放置後の放電性能を示す。比較例として従来の炭酸リチウムが表面に被覆されていない LiNiO_2 の放電特性もあわせて示した。

【0019】図3からわかるように、炭酸リチウムで表面が被覆されている LiNiO_2 は60℃で20日間放置後も優れた放電性能を示すが、表面が何ら被覆されていない LiNiO_2 は放電容量が劣化している。

【0020】本実施例では負極として、リチウムが吸着もしくはインタカレートする炭素材を用いたが、この他にリチウム金属、リチウム合金を用いても同様な効果が

得られる。なおニッケルの一部を他の遷移金属に置き換えてもほぼ同様の結果が得られた。

【0021】また炭酸リチウムの被膜は LiNiO_2 の表面全体を完全に覆うことなく、その一部分のみを被覆している状態であっても同様な結果が得られた。

【0022】

【発明の効果】以上から明らかなように、本発明によれば正極活物質として、表面が炭酸リチウムで被覆された LiNiO_2 を用いることにより、 LiNiO_2 と非水電解液との接触面を減少させ、電解液が分解してできるとされる放電反応を阻害する膜の形成を無くすことができ、高温保存後においても放電性能に優れた非水電解液二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を説明するモデル図

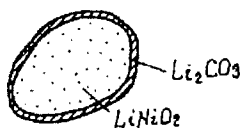
【図2】本発明の実施例における円筒形電池の縦断面図

【図3】本発明と比較例電池の放電性能の比較を示す図

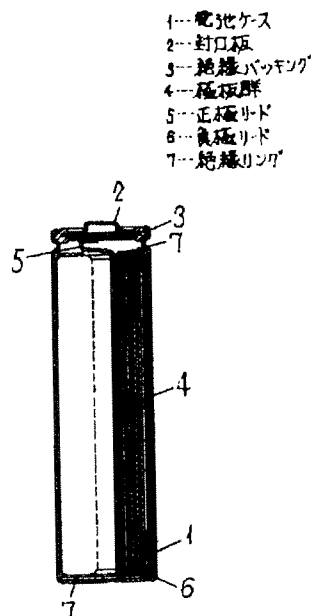
【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極リード
- 6 負極リード
- 7 絶縁リング

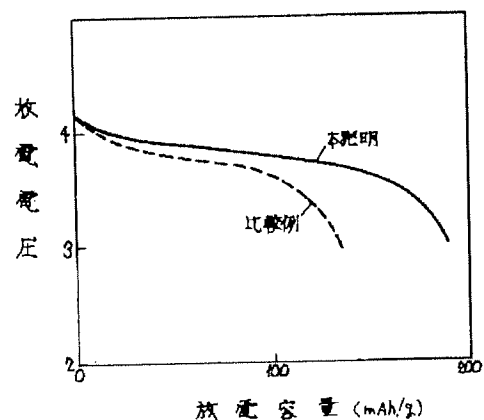
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 井上 薫
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 永山 雅敏
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内